

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

## BREVET D'INVENTION

P.V. n° 105.694

N° 1.522.109

Classification internationale : B 65 d



Récipient en matière plastique, à paroi mince, en particulier pour la bière.

Société dite : HEINEKEN TECHNISCH BEHEER N.V. résidant aux Pays-Bas.

Demandé le 9 mai 1967, à 14<sup>h</sup> 26<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 11 mars 1968.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 16 du 19 avril 1968.)

(Demande de brevet déposée aux Pays-Bas le 27 mai 1966, sous le n° 6607458, du nom de la demanderesse.)

La présente invention est relative à un récipient en matière plastique, à paroi mince, qui peut être bouché et qui est destiné à contenir des boissons, en particulier de la bière.

La bière est livrée dans des récipients en verre ou en métal. Le métal n'est pas transparent, de sorte qu'une appréciation visuelle du contenu d'un récipient est impossible et il est loin d'être facile de modifier un récipient en métal d'une manière telle que la bière ne se détériore pas au cours d'un long parcours. Le verre est lourd et peut se casser; il se brise en éclats qui peuvent être dangereux.

Selon une première caractéristique de la présente invention, les récipients sont réalisés en matières plastiques transparentes.

Cependant, l'inconvénient est que les matières plastiques sont perméables à l'oxygène. En ce qui concerne la bière, elle est particulièrement sensible à l'oxygène. Lorsqu'un litre d'une bière de bonne qualité a été mis en bouteille, cette bière doit être consommée avant qu'elle ait absorbée de l'air ambiant, environ 1 cm<sup>3</sup> d'oxygène, (à une température et une pression standard, désignées ci-après par les lettres STP). Après l'absorption, on remarque une détérioration notable du goût. Le problème est, par conséquent, de trouver un matériau qui puisse être aisément façonné en des récipients transparents et qui ne laisse passer qu'une très petite quantité d'oxygène.

Conformément à la présente invention, un récipient à paroi mince, destiné en particulier à la bière, consiste en un polymère ou copolymère dur de chlorure de vinyle renfermant un agent antioxydant en une quantité telle que la perméabilité à l'oxygène de ce polymère ou copolymère dur, mesurée en nombre de cm<sup>3</sup> d'oxygène qui, à la température et à la pression standard, sont passés à travers 1 cm<sup>2</sup> de matière plastique d'une épaisseur de 1 mm, par seconde, par cm d'une surpression d'oxygène à 20° C (mercure) soit égale ou inférieure à environ 10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup> (STP)mm/cm<sup>2</sup>, s, cmHg.

Si l'on utilise un copolymère de chlorure de vinyle, sa composante chlorure de vinyle devra s'élever à au moins 75 % en poids. De tels copolymères sont, par exemple, ceux du chlorure de vinyle avec du chlorure de vinylidène ou de l'acétate de vinyle ou de l'acrylate de vinyle. Le mot « dur » doit être compris comme indiquant que la matière plastique renferme au moins 90 % en poids du polymère ou du copolymère et que l'on préfère tout particulièrement que la matière plastique ne renferme aucun plastifiant.

Ce qui suit peut donner une idée de la signification de la perméabilité à l'oxygène maximum de 10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup>(STP)mm/cm<sup>2</sup>, s, cmHg. Si l'on suppose qu'un récipient bouché, pour 1/2 litre de bière, possède une surface de 350 cm<sup>2</sup> et une épaisseur de paroi de 1 mm a été placé dans l'air à la pression atmosphérique (ce qui signifie une surpression d'oxygène d'environ 15 cm de mercure par rapport au contenu du récipient) et si pas plus de 1/2 cm<sup>3</sup> d'oxygène (pour 1/2 litre de bière) peut passer à travers la paroi du récipient, ceci donne un temps de stockage en secondes de

$$t = \frac{1}{2 \times 10^{-11} \times 350 \times 15} = 10^7 \text{ s.} = 4 \text{ mois.}$$

Une valeur de 10<sup>-10</sup> cm<sup>3</sup> (STP)mm/cm<sup>2</sup>, s, cmHg est évidemment trop élevée. Par ailleurs, une valeur de 10<sup>-12</sup> cm<sup>3</sup>(STP mm/cm<sup>2</sup>, s, cmHg donnerait lieu à un temps de stockage possible d'environ 3 ans et demi, ce qui n'est pas nécessaire en pratique.

Il est surprenant qu'il soit possible, à un tel degré, de supprimer la perméabilité à l'oxygène du polymère ou du copolymère transparent qui est approprié pour la production de récipients à paroi mince.

La quantité minimum qui est requise pour atteindre le but désiré dépend, dans une certaine mesure, de la nature de l'agent antioxydant mais, d'une manière générale, une quantité comprise entre 0,5 à 2 %, calculée sur le poids du polymère,

suffira. Si, par exemple, 1 % en poids est suffisant, il n'y a aucune raison d'augmenter fortement cette teneur jusqu'à, par exemple, 4 % car, en raison de cet accroissement, il y a lieu de s'attendre à une influence indésirable sur les propriétés mécaniques.

On peut utiliser divers agents antioxydants parmi lesquels on citera : l'ionol (2,6-di-tert.-butyl-4-méthylphénol), le 2,2'-méthylène-bis (4-méthyl-6-tert.-butylphénol), le thiopropionate de dilauryle, le 2,2'-dihydroxy-3,3'-dicyclo-5,5'-diméthyl-diphénylméthane, le thio-dipropionate de distéaryle, le 2,4,5-tri-hydroxybutyro-phénol et le 2,2'-dihydroxy-3,3'-dicyclohexyl-5,5'-diméthyl-diphénylméthane.

Les autres additifs, tels que des stabilisants, par exemple sur la base de calcium, de zinc ou d'époxy, des agents lubrifiants et analogues n'affectent pas la perméabilité à l'oxygène. Ils sont surtout nécessaires pour la transformation du matériau en récipients.

Un chlorure de polyvinyle dur sans agent antioxydant a une perméabilité à l'oxygène de  $3 \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup> (STP) mm/cm<sup>2</sup>, s, cmHg. Si la masse renferme 1 % en poids de 2,2'-méthylène-bis-(4-méthyl-6-tert.-butylphénol), on a trouvé que la perméabilité à l'oxygène est égale à 4 à 6 fois  $10^{-11}$  cm<sup>3</sup> (STP) mm/cm<sup>2</sup>, s, cmHg.

Un autre type de chlorure de polyvinyle dur sans antioxydant a montré une perméabilité à l'oxygène de  $3 \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup> (STP) mm/cm<sup>2</sup>, s, cmHg, tandis qu'avec 2 % en poids d'un antioxydant du type dihydroxy-diphénylméthane, la perméabilité à l'oxygène a été notablement inférieure, c'est-à-dire de  $1,5 \times 10^{-11}$  cm<sup>3</sup> (STP) mm/cm<sup>2</sup>, s, cmHg.

La mesure relative à la perméabilité à l'oxygène a été standardisée suivant H.-J. Huldy, *Plastica* 16, 210 (1962), la température étant de 20 °C.

Des mesures effectuées avec divers polymères ou copolymères durs de chlorure de vinyle, et avec divers agents antioxydants ont toujours montré que, lorsqu'on utilise environ 1 % en poids d'agent antioxydant, la perméabilité à l'oxygène est d'au moins 5 à 10 fois plus petite que lorsqu'on n'utilise pas d'agent antioxydant.

Le résultat est que dans un récipient à paroi mince, qui peut-être bouché, selon la présente

invention, les boissons sensibles à l'oxygène, et en particulier la bière, peuvent être stockées pour une longue durée.

Du fait que maintenant on connaît la relation qui existe entre la perméabilité à l'oxygène, en ce qui concerne la bière et analogue, et la présence d'un agent antioxydant, il est très simple, pour un expert, de déterminer quelle est la quantité la plus efficace d'un agent antioxydant spécifique qu'il y a lieu d'employer pour une composition spécifique d'un chlorure de polyvinyle dur ou d'un copolymère dur sur la base de la teneur en chlorure de polyvinyle.

Il est à remarquer que l'expression « agent antioxydant » peut comprendre les cas dans lesquels ladite substance ne protège pas, ou ne protège pas substantiellement la matière plastique, mais diminue réellement la perméabilité à l'oxygène de façon qu'elle soit de beaucoup inférieure à ce qu'elle serait sans agent antioxydant.

#### RÉSUMÉ

L'invention est relative à un récipient, en matière plastique, à paroi mince, en particulier pour la bière, remarquable, notamment, par les caractéristiques suivantes considérées séparément ou en combinaison :

a. Il consiste en un polymère ou copolymère dur de chlorure de vinyle renfermant un agent antioxydant en une quantité telle que la perméabilité à l'oxygène de ce polymère ou copolymère dur, mesurée en nombre de cm<sup>3</sup> d'oxygène qui, à la température et à la pression standard, sont passés à travers 1 cm<sup>2</sup> de matière plastique d'une épaisseur de 1 mm, par seconde, par cm d'une surpression d'oxygène (mercure) soit égale ou inférieure à environ  $10^{-11}$  cm<sup>3</sup> (STP) mm/cm<sup>2</sup>, s, cmHg.

b. La matière plastique renferme au moins environ 90 % en poids de chlorure de polyvinyle ou d'un copolymère de celui-ci et environ 0,5 à 2 % en poids d'un agent antioxydant, la partie restante, s'il y en a, consistant en des additifs connus tels que des lubrifiants et stabilisants.

Société dite :

HEINEKEN TECHNISCH BEHEER N.V.

Par procuration :

H. GOUVERNAL

